

FLUORESCENT SUBSTANCE FOR LIGHT EMISSION ELEMENT BY ULTRAVIOLET EXCITATION IN VACUUM

Publication number: JP2001240856

Publication date: 2001-09-04

Inventor: UEDA KYOTA; ENDO TADASHI; ONO KEIJI; MIYAZAKI SUSUMU

Applicant: SUMITOMO CHEMICAL CO

Classification:

- international: C09K11/64; C09K11/77; C09K11/78; C09K11/80; C09K11/81; H01J11/02; H01J61/44; C09K11/64; C09K11/77; H01J11/02; H01J61/38; (IPC1-7): C09K11/64; H01J11/02; H01J61/44

- european: C09K11/77N6

Application number: JP200000053522 20000229

Priority number(s): JP200000053522 20000229

Also published as:



EP1130075 (A2)
US6527978 (B2)
US2001030314 (A)
EP1130075 (A3)

Report a data error he

Abstract of JP2001240856

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fluorescent substance for light emission element by ultraviolet excitation in vacuum excellent in lifetime property for brightness such as PDP, and a light emission element by ultraviolet excitation in vacuum using the same. **SOLUTION:** (1) A fluorescent substance for light emission element by ultraviolet excitation in vacuum, containing Eu as an activator and containing a aluminic acid salt having a magnetoplumbite-type structure. (2) A fluorescent substance for a light emission element by ultraviolet excitation in vacuum described in (1), in which the aluminic acid salt contains a compound expressed by the composition formula: $M1-aEuaAl_{12}O_{19}$ (wherein, M is one or more elements selected from a group consisting of Ca, Sr and Ba; and $0.003 \leq a \leq 0.5$); $Ba1-aEuaMgAl_6O_{11}$ (wherein, $0.003 \leq a \leq 0.5$); or $(B1-aEua)3Mg2Al_2O_4$ (wherein, $0.003 \leq a \leq 0.5$). (3) A light emission element by ultraviolet excitation in vacuum that uses a fluorescent substance described in (1) or (2).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-240856

(P2001-240856A)

(43) 公開日 平成13年9月4日 (2001.9.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 9 K 11/64	C P M	C 0 9 K 11/64	C P M 4 H 0 0 1
H 0 1 J 11/02		H 0 1 J 11/02	B 5 C 0 4 0
61/44		61/44	N 5 C 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-53522(P2000-53522)

(22) 出願日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 上田 恭太

宮城県仙台市太白区向山一丁目14番7号穂山荘101

(72) 発明者 遠藤 忠

宮城県岩沼市相の原三丁目2番23号

(72) 発明者 大野 慶司

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 真空紫外線励起発光素子用蛍光体

(57) 【要約】

【課題】 PDP など真空紫外線励起発光素子用の、輝度の寿命特性に優れる蛍光体およびそれを用いた真空紫外線励起発光素子を提供する。

【解決手段】 (1) Eu を付活剤として含有し、マグネトプランバイト型構造であるアルミン酸塩類を含む真空紫外線励起発光素子用蛍光体。

(2) アルミン酸塩類が、組成式 $M_{1-a}Eu_aAl_{12}O_{19}$ (式中の M は Ca, Sr および Ba からなる群から選択される一種以上の元素を表し、 $0.003 \leq a \leq 0.5$ である)、 $Ba_{1-a}Eu_aMg_2Al_{16}O_{27}$ ($0.003 \leq a \leq 0.5$)、 $Ba_{1-a}Eu_aMgAl_6O_{11}$ ($0.003 \leq a \leq 0.5$) または $(Ba_{1-a}Eu_a)_3Mg_2Al_{24}O_{41}$ ($0.003 \leq a \leq 0.5$) により表わされる化合物を含む上記 (1) 記載の真空紫外線励起発光素子用蛍光体。

(3) (1) または (2) に記載の蛍光体を使用する真空紫外線励起発光素子。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】Eu を付活剤として含有し、マグネトプランバイト型構造であるアルミン酸塩類を含むことを特徴とする真空紫外線励起発光素子用蛍光体。

【請求項 2】アルミン酸塩類が、組成式 $M_{1-a}Eu_aAl_{12}O_{19}$ (式中の M は Ca, Sr および Ba からなる群から選択される一種以上の元素を表し、 $0.003 \leq a \leq 0.5$ である) により表わされる化合物を含むことを特徴とする請求項 1 記載の真空紫外線励起発光素子用蛍光体。

【請求項 3】アルミン酸塩類が、組成式 $Ba_{1-a}Eu_aMg_2Al_{16}O_{27}$ ($0.003 \leq a \leq 0.5$) により表わされる化合物を含むことを特徴とする請求項 1 記載の真空紫外線励起発光素子用蛍光体。

【請求項 4】アルミン酸塩類が、組成式 $Ba_{1-a}Eu_aMgAl_6O_{11}$ ($0.003 \leq a \leq 0.5$) により表わされる化合物を含むことを特徴とする請求項 1 記載の真空紫外線励起発光素子用蛍光体。

【請求項 5】アルミン酸塩類が、組成式 $(Ba_{1-a}Eu_a)_3Mg_2Al_{24}O_{41}$ ($0.003 \leq a \leq 0.5$) により表わされる化合物を含むことを特徴とする請求項 1 記載の真空紫外線励起発光素子用蛍光体。

【請求項 6】請求項 1～5 のいずれかに記載の真空紫外線励起発光素子用蛍光体を使用することを特徴とする真空紫外線励起発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマディスプレイパネル（以下「PDP」という）および希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子に好適な蛍光体およびその蛍光体を用いた真空紫外線励起発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、希ガス放電により放射される真空紫外線によって蛍光体を励起して発光させる機構を有する真空紫外線励起発光素子の開発が盛んに行われている。その代表例が PDP の開発である。陰極線管 (CRT) やカラー液晶ディスプレイでは画面の大型化が困難であるが、PDP はそれを可能とするフラットパネルディスプレイであり、公共スペースにおける表示用や大画面のテレビ用として期待されている。PDP は多数の微小放電空間（以下「表示セル」と略すことがある）をマトリックス状に配置して構成された表示素子である。各表示セル内には放電電極が設けられ、各表示セルの内壁には蛍光体が塗布されている。各表示セル内の空間には $He-Xe$ 、 $Ne-Xe$ 、 Ar 等の希ガスが封入されており、放電電極に電圧を印加することにより希ガス中で放電が起こり、真空紫外線が放射される。この真空紫外線により蛍光体が励起され、可視光を発する。発光する表示セルの位置を指定することにより画像が表示され

る。光の三原色である青、緑、赤にそれぞれ発光する蛍光体を使用することにより、フルカラーの表示を行うことができる。

【0003】PDP 以外の真空紫外線励起発光素子として希ガスランプがある。希ガスランプは、希ガス中の放電により真空紫外線を発生し、蛍光体により真空紫外線を可視光に変換する機構により発光するランプである。希ガスランプは水銀を使用しないので、環境問題の観点から注目されている。

【0004】希ガス中の放電により放射される真空紫外線によって励起される蛍光体は既に提案されており、青色発光蛍光体としては例えば $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 、緑色発光蛍光体としては例えば $Zn_2SiO_4:Mn$ 、赤色発光蛍光体としては例えば $(Y,Gd)B_3O_3:Eu$ を挙げることができる。しかしながら、フルカラー PDP 用としては、輝度の寿命特性が優れる蛍光体が望まれている。特に青色発光蛍光体において、輝度の寿命特性が優れる蛍光体が強く望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、PDP など真空紫外線励起発光素子用の、輝度の寿命特性に優れる蛍光体およびそれを用いた真空紫外線励起発光素子を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる状況下、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、付活剤として Eu を含有するアルミン酸塩類の蛍光体のうち、マグネトプランバイト型構造である化合物が真空紫外線励起発光素子用蛍光体、特に青色発光蛍光体として有用であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は Eu を付活剤として含有し、マグネトプランバイト型構造であるアルミン酸塩類を含む真空紫外線励起発光素子用蛍光体を提供する。また、本発明は、Eu を付活剤として含有し、マグネトプランバイト型構造であるアルミン酸塩類を含み、該アルミン酸塩類が組成式 $M_{1-a}Eu_aAl_{12}O_{19}$ (式中の M は Ca, Sr および Ba からなる群から選択される一種以上の元素を表し、 $0.003 \leq a \leq 0.5$ である) により表わされる化合物を含む真空紫外線励起発光素子用蛍光体を提供する。また、本発明は、Eu を付活剤として含有し、マグネトプランバイト型構造であるアルミン酸塩類を含み、該アルミン酸塩類が組成式 $Ba_{1-a}Eu_aMg_2Al_{16}O_{27}$ ($0.003 \leq a \leq 0.5$) により表わされる化合物を含む真空紫外線励起発光素子用蛍光体を提供する。また、本発明は、Eu を付活剤として含有し、マグネトプランバイト型構造であるアルミン酸塩類を含み、該アルミン酸塩類が組成式 $Ba_{1-a}Eu_aMgAl_6O_{11}$ ($0.003 \leq a \leq 0.5$) により表わされる化合物を含む真空紫外線励起発光素子用蛍光体を提供す

る。また、本発明は、Euを付活剤として含有し、マグネトプランバイト型構造であるアルミン酸塩類を含み、該アルミン酸塩類が組成式 $(Ba_{1-a}Eu_a)3Mg_2Al_{24}O_{41}$ ($0.003 \leq a \leq 0.5$)により表わされる化合物を含む真空紫外線励起発光素子用蛍光体を提供する。さらに、本発明は、前記いずれかに記載の真空紫外線励起発光素子用蛍光体を使用する真空紫外線励起発光素子を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳しく説明する。一般に付活剤は、基体となる結晶の構造を変えことなく構成する原子の一部と置き換わって蛍光体としての効果を出現させる。本発明の真空紫外線励起発光素子用蛍光体は、アルミン酸塩類の中でもその結晶構造が特にマグネトプランバイト型構造である化合物を基体とし、Euを付活剤として含有してなる蛍光体である。

【0009】基体となるマグネトプランバイト型構造であるアルミン酸塩類としては、具体的には、 $MA_{12}O_{19}$ (式中MはCa, SrおよびBaからなる群から選択される一種以上の元素)、 $BaMg_2Al_{16}O_{27}$ 、 $BaMgAl_6O_{11}$ 、 $Ba_3Mg_2Al_{24}O_{41}$ が好ましい。これらのマグネトプランバイト型構造のアルミン酸塩類の金属イオンを付活剤のEu (2価)と置換させてEuを含有させることにより、真空紫外線励起発光素子用蛍光体とすることができる。

【0010】具体的には、式 $MA_{12}O_{19}$ (式中MはCa, SrおよびBaからなる群から選択される一種以上の元素)で表されるアルミン酸塩類を基体とし、式中のMを付活剤のEu (2価)で置換することにより得られるものとして、式 $M_{1-a}Eu_aA_{12}O_{19}$ (式中MはCa, SrおよびBaからなる群から選択される一種以上の元素を表し、 $0.003 \leq a \leq 0.5$ である)により表される真空紫外線励起発光素子用蛍光体が挙げられる。

【0011】また、式 $BaMg_2Al_{16}O_{27}$ で表わされるアルミン酸塩類を基体とし、式中のBaを付活剤のEu (2価)で置換することにより得られるものとして、式 $Ba_{1-a}Eu_aMg_2Al_{16}O_{27}$ (ただし、 $0.003 \leq a \leq 0.5$)で表される真空紫外線励起発光素子用蛍光体が挙げられる。

【0012】また、式 $BaMgAl_6O_{11}$ で表わされるアルミン酸塩類を基体とし、式中のBaを付活剤のEu (2価)で置換することにより得られるものとして、式 $Ba_{1-a}Eu_aMgAl_6O_{11}$ ($0.003 \leq a \leq 0.5$)で表される真空紫外線励起発光素子用蛍光体が挙げられる。

【0013】また、式 $Ba_3Mg_2Al_{24}O_{41}$ で表わされるアルミン酸塩類を基体とし、式中のBaを付活剤のEu (2価)で置換することにより得られるものとして、式 $(Ba_{1-a}Eu_a)3Mg_2Al_{24}O_{41}$ (ただし、 0.0

$03 \leq a \leq 0.5$)で表される真空紫外線励起発光素子用蛍光体が挙げられる。

【0014】本発明の真空紫外線励起発光素子用蛍光体は、真空紫外域以外の紫外線、X線および電子線励起蛍光体およびそれを用いた素子へも応用可能である。

【0015】本発明に係わる蛍光体の製造方法は特に限定されるものではなく、例えば特開平10-53760号公報に開示された方法等公知の方法により製造できる。一般的には、それぞれの原料を所定の組成となるように配合して焼成することにより製造できる。

【0016】原料を所定の組成となるように秤量し、ボールミル、V型混合機または攪拌装置等を用いて混合した後、 900°C から 1600°C の温度範囲で1時間~50時間焼成する方法により、本発明の蛍光体を得ることができる。

【0017】例えば、アルミニウム源となる原料としては、高純度(純度99.9%以上)のアルミナ(結晶形は α -アルミナでも中間アルミナでもよい)、高純度(純度99%以上)の水酸化アルミニウム、硝酸アルミニウムまたはハロゲン化アルミニウムなどを用いることができる。

【0018】バリウム源となる原料としては、高純度(純度99%以上)の水酸化バリウム、炭酸バリウム、硝酸バリウム、ハロゲン化バリウム若しくはシュウ酸バリウムなど、高温で分解し酸化バリウムになりうるものかまたは高純度(純度99%以上)の酸化バリウムが使用できる。

【0019】カルシウム源となる原料としては、高純度(純度99%以上)の水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、硝酸カルシウム、ハロゲン化カルシウム若しくはシュウ酸カルシウムなど、高温で分解し酸化カルシウムになりうるものかまたは高純度(純度99%以上)の酸化カルシウムが使用できる。

【0020】ストロンチウム源となる原料としては、高純度(純度99%以上)の水酸化ストロンチウム、炭酸ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、ハロゲン化ストロンチウム若しくはシュウ酸ストロンチウムなど、高温で分解し酸化ストロンチウムになりうるものかまたは高純度(純度99%以上)の酸化ストロンチウムが使用できる。

【0021】マグネシウム源となる原料としては、高純度(純度99%以上)の水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、ハロゲン化マグネシウム、シュウ酸マグネシウム若しくは塩基性炭酸マグネシウムなど、高温で分解し酸化マグネシウムになりうるものかまたは高純度(純度99%以上)の酸化マグネシウムが使用できる。

【0022】ユーロピウム源となる原料としては、高純度(純度99%以上)の水酸化ユーロピウム、炭酸ユーロピウム、硝酸ユーロピウム、ハロゲン化ユーロピウム若

しくはシュウ酸ユーロピウムなど高温で分解し酸化ユーロピウムとなりうるものかまたは高純度（純度 99%以上）の酸化ユーロピウムが使用できる。

【0023】原料として水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解し酸化物になりうるものを使用した場合、本焼成の前に、600℃から800℃の範囲にて仮焼することも可能である。このときの焼成雰囲気としては、Euを2価をとするために、弱還元雰囲気の方が好ましい。また大気雰囲気下で焼成した後、弱還元雰囲気下で再度焼成することもできる。また、反応を促進するために、フラックスを添加することもできる。蛍光体の結晶性を高めるために、必要に応じて再焼成を行うこともできる。

【0024】上述の方法にて得られた蛍光体の粉末を、ボールミルやジェットミルなどを用いて解砕することができ、さらに必要に応じて洗浄あるいは分級することもできる。

【0025】以上の方法等により得られる本発明のマグネトプランバイト型構造であるアルミン酸塩類を含む蛍光体は、輝度の寿命特性が優れるので、PDPおよび希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子用に好適である。現状においてBaMgAl₁₀O₁₇:Eu等のβアルミナ型構造であるアルミン酸塩類蛍光体が真空紫外線励起発光素子用に使用されているが、本発明のマグネトプランバイト型構造であるアルミン酸塩類を含む蛍光体の方が、その理由は明らかではないが、真空紫外線による励起においては輝度の経時的低下が少なくなるのである。

【0026】本発明の真空紫外線励起発光素子用蛍光体を用いるPDPは、例えば特開平10-195428号公報に開示されているような公知の方法によって作製することができる。青色、緑色、赤色のそれぞれの真空紫外線励起発光素子用蛍光体を、例えば、セルロース系化合物、ポリビニルアルコールのような高分子化合物および有機溶媒からなるバインダーとを混合して、蛍光体ペーストを調製する。背面基板の内面、隔壁で仕切られ、アドレス電極を備えたストライプ状の基板表面と隔壁面に、該ペーストをスクリーン印刷などの方法によって塗布し、乾燥させて、それぞれの蛍光体層を形成させる。これに、蛍光体層と直交する方向の透明電極およびバス電極を備え、内面に誘電体層と保護層を設けた表面

ガラス基板を重ねて接着し、内部を排気して低圧のXeやNe等の希ガスを封入し、放電空間を形成させることにより、PDPを作製することができる。

【0027】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0028】実施例1

アルミナ(Al₂O₃)と酸化カルシウム(CaO)と酸化ユーロピウム(Eu₂O₃)をモル比でAl₂O₃:CaO:Eu₂O₃=6:0.9:0.05となるように秤量し、めのう乳鉢を使用して1時間粉碎混合した。得られた混合粉末をアルミナボートに仕込み、アルゴンと水素の混合ガス（水素含有量2体積%）中にて1250℃で2時間焼成し、その後室温まで徐冷した。得られた粉末のX線回折を測定した結果、マグネトプランバイト型構造であるCa_{0.9}Eu_{0.1}Al₁₂O₁₉の組成の単一相が生成していることがわかった。得られた粉末を真空槽内に設置し、6.7Pa（5×10⁻²torr）以下の真空に保持し、エキシマ146nmランプ（ウシオ電機株式会社製H0012型）を用いて真空紫外線を照射したところ、青紫色の発光を示した。

【0029】得られた蛍光体粉末Ca_{0.9}Eu_{0.1}Al₁₂O₁₉を圧力が13.2Paで5体積%Xe-95体積%Neの組成の雰囲気中に設置し、100Wのプラズマに1時間曝露させた。該蛍光体粉末を取出して輝度を測定した結果、プラズマ曝露前に比較して輝度の低下は20%に止まった。

【0030】比較例1

市販のβアルミナ型構造である青色発光蛍光体BaMgAl₁₀O₁₇:Euを、圧力が13.2Paで5体積%Xe-95体積%Neの組成の雰囲気中に設置し、100Wのプラズマに1時間曝露させた。該蛍光体粉末を取出して輝度を測定した結果、プラズマ曝露前に比較して輝度が40%も低下した。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、PDPおよび希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子に好適な、輝度の寿命特性に優れる蛍光体が得られ、長寿命の真空紫外線励起発光素子を実現できるので、工業的に極めて有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 宮崎 進
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4H001 CA04 XA08 XA12 XA13 XA38
XA56 YA63
5C040 GG08 MA10
5C043 AA07 BB09 CC16 DD28 EB04